

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-101171

⑬ Int.Cl.⁴

C 09 K 9/00
3/00

識別記号

庁内整理番号

6755-4H
E-7419-4H

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月5日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全8頁)

⑮ 発明の名称 感熱組成物

⑯ 特 願 昭58-209285

⑰ 出 願 昭58(1983)11月7日

⑱ 発 明 者 鈴木 義 男 大宮市大和田町2丁目1438番地
⑱ 発 明 者 向 山 伸 彦 埼玉県埼玉郡宮代町字東904番地21
⑱ 発 明 者 成 田 謙 吉 東京都北区王子5-2-2-1013
⑱ 発 明 者 藤 原 英 樹 武蔵野市吉祥寺北町1-13-14
⑲ 出 願 人 田辺製薬株式会社 大阪市東区道修町3丁目21番地
⑲ 出 願 人 オリエンタル技研工業株式会社 大宮市大和田町2丁目1438番地
⑳ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

明 細 書

1. 発明の名称

感熱組成物

2. 特許請求の範囲

1. 感熱色素と顔色剤としてのアスコルビン酸又は、その誘導体とを必須成分として組合せてなる感熱組成物。

2. 感熱色素が、フルオラン系化合物、スピロピラン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、アシルオーラミン系化合物、アリールオーラミン系化合物、ローダミンBラクトム系化合物、シアリールフタリド系化合物、インドリールフタリド系化合物、ポリアリールカルビノール系化合物及びインドリン系化合物から選ばれるものである特許請求の範囲第1項記載の感熱組成物。

3. スピロピラン系化合物が、8-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、8-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、8-ア

ミノ-5-メチルフルオラン、8-ジエチルアミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン、8-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-8-メチル-7-アニリノフルオランもしくは8-(N-メチル-N-トリイジノ)アミノ-8-メチル-7-アニリノフルオランのようなフルオラン系化合物、又はN-8, 8-トリメチルインドリノベンゾスピロピランである特許請求の範囲第2項記載の感熱組成物。

4. アスコルビン酸がL-アスコルビン酸又はD-アスコルビン酸である特許請求の範囲第1項記載の感熱組成物。

5. アスコルビン酸の誘導体が、アスコルビン酸の類似体、即ちエステルである特許請求の範囲第1項又は4項のいずれかに記載の感熱組成物。

6. アスコルビン酸の類似体が6-デオキシ-L-アスコルビン酸、L-フコアスコルビン酸、L-ラムノアスコルビン酸、L-グルコアスコルビン酸、D-グルコヘプトアスコルビン酸、L-エリスロアスコルビン酸、D-グルコアスコルビン

酸、D-ガラクトアスコルビン酸、L-グルアスコルビン酸又はL-アロアスコルビン酸である特許請求の範囲第5項記載の感熱組成物。

7. アスコルビン酸の塩が、アスコルビン酸のアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩である特許請求の範囲第5項記載の感熱組成物。

8. アスコルビン酸のエステルが、アスコルビン酸の高級脂肪酸エステルである特許請求の範囲第5項記載の感熱組成物。

9. アスコルビン酸の高級脂肪酸エステルが、アスコルビン酸ステアリン酸エステル又はアスコルビン酸パルミチン酸エステルである特許請求の範囲第8項記載の感熱組成物。

10. 感熱色素：顔色剤の重量混合比率が1：0.5～2である特許請求の範囲第1～9項のいずれかに記載の感熱組成物。

11. 感熱色素：顔色剤の重量混合比率が1：1～2である特許請求の範囲第10項記載の感熱組成物。

12. 感熱色素：顔色剤の重量混合比率が1：1である特許請求の範囲第11項記載の感熱組成物。

れを支持体表面に均一に塗布しておき、一方感熱色素分散物を作製する際に用いたのと同じバインダーで顔色剤の分散物を作製し、これらの分散物を二重になるように塗布した形態か、感熱色素のみからなるフィルム状物と顔色剤のみからなるフィルム状物とを2枚1組とした形態で用いられている。というのは、保存性向上のため、感熱色素と顔色剤とを直接接触共存させない態様とする必要があつたからである。

しかしこれらの組成物は、依然自然の温度変化などによる化学反応を避けることはできず、長期間の保存性が不十分なものであつた。しかも従来の組成物は、一旦熱を加えて呈色させて記録物とした際、時間を経るに従い、呈色した度合が不明瞭となり耐光性に欠けるため記録物の判読や保存などに大きな障害となつている。

また顔色剤として用いられているビスフェノールA、ピロガロール、没食子酸プロピル、タンニン酸などのうち特に、現在一番よく使用されているビスフェノールAは、安全性などの点から、取

3. 発明の詳細な説明

(イ) 産業上の利用分野

この発明は感熱組成物に関する。さらに詳しくは、感熱色素と顔色剤とからなり、計測器、プリンター、低・中速ファクシミリなどに用いられる感熱記録用紙の感熱材料として幅広く使用できる感熱組成物に関する。

(ロ) 従来技術

従来、コンピューター、ファクシミリなどのオフィスオートメーション機器の記録用紙などに、感熱組成物を用いた感熱記録紙などが使用されている。身近なところでは、国鉄、私鉄、地下鉄の発券機の切符や分析機器の記録紙などに使用されている。この種の感熱組成物は、感熱色素とビスフェノールAのような顔色剤を支持体上に被覆したもので、加熱時の感熱色素と顔色剤との反応による呈色現象を利用したものである。(特開昭49-10180号公報、特開昭49-32885号公報及び特開昭50-105556号公報参照。)そしてこれらは通常、バインダーと共に感熱色素の分散物を作製し、そ

扱いに際し注意が必要である。

(ハ) 発明の目的

この発明は、前記従来の問題点に鑑みなされたものであり、記録物などにおける印字の明瞭性と、保存安定性などを向上できかつ感熱色素と顔色剤とを隔離することなく、未反応のまま安定共存ができる感熱組成物を提供することを目的とするものである。

(ニ) 発明の構成

かくしてこの発明によれば感熱色素と顔色剤としてのアスコルビン酸又は、その誘導体とを必須成分として組合せてなる感熱組成物が提供される。

この発明において最も特徴とする点は、顔色剤としてアスコルビン酸又は誘導体を用いた点である。

この発明における感熱色素とは、熱と顔色剤の存在下において呈色する色素を意味する。これらの色素は通常電子供与性でかつ分子中にラクトン環を有する化合物であり、このような化合物であれば、特に限定されず、当該分野において公知の

ものならびに上記のごとき説明に含まれる感熱色素がこの発明において使用することができる。具体的な感熱色素としては、フルオラン系化合物、スピロピラン系化合物、ロイコオーラミン系化合物、アシルオーラミン系化合物、アリールオーラミン系化合物、ローダミンBラクタム系化合物、ジアリールフタリド系化合物、インドリールフタリド系化合物、ポリアリールカルビノール系化合物又はインドリン系化合物のようなものが挙げられ、より具体的な化合物としては8-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、8-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、8-ジエチルアミノ-6-ベンジルオキシフルオラン、1, 2-ベンツ-6-ジエチルアミノフルオラン、8, 6-ジ-*n*-トールイジノ-4, 5-ジメチルフルオラン-フェニルヒドラジドラクタム、8-アミノ-5-メチルフルオラン、2-メチル-8-アミノ-6-メチル-7-メチルフルオラン、2, 8-アブチレン-6-ジ-*n*-アブチルアミノフルオラン、8-ジエチルアミノ-7-アニリノフ

ルオラン、8-ジエチルアミノ-7(パラトルイジノ)-フルオラン、7-アセトアミノ-8-ジエチルアミノフルオラン、8-ジエチルアミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン、8-ジエチルアミノ-6-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、2, 7-ジクロロ-8-メチル-8-*n*-ブチルアミノフルオラン、2-プロム-6-シクロヘキシアミノフルオラン、8-(*N*-メチル-*N*-シクロヘキシル)アミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン又は8-(*N*-エチル-*N*-トルイジノ)アミノ-8-メチル-7-アニリノフルオランのようなフルオラン系化合物、*N*-8, 8-トリメチルインドリノベンゾスピロピラン又は8-メトキシ-*N*-8, 8-トリメチルインドリノベンゾスピロピランのようなスピロピラン系化合物、*N*-(2, 3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミンのようなロイコオーラミン系化合物、*N*-ベンゾイルオーラミン又は*N*-アセチルオーラミンのようなアシルオーラミン系化合物、*N*-フェニルオーラミンのようなアリールオーラ

ミン系化合物、ローダミンBラクタムのようなローダミンBラクタム系化合物、8, 8-ビス(1-エチル-2-メチル-8-イル)フタリドのようなジアリールフタリド系化合物、8, 8-ビス(1-*n*-ブチル-2-メチルインドール-8-イル)フタリド又は8-(4-ジメチルアミノフェニル)-8-(1, 2-ジメチルインドール-8-イル)フタリドのようなインドリールフタリド系化合物、クリスタルバイオレットカルビノール又はマラカイトグリーンカルビノールのようなポリアリールカルビノール系化合物、2-(フェニルイミノエタンジリデン)8, 8-ジメチルインドリンのようなインドリン系化合物、カリスタルバイオレットラクトン又はマラカイトグリーンラクトンのようなラクトン環を有する化合物などが挙げられる。ただし、場合によつてはこれらの前駆物質を用いることも可能である。

これら感熱色素において、フルオラン系化合物及びスピロピラン系化合物が好ましく、具体的には、8-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロ

ルフルオラン、8-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、8-アミノ-5-メチルフルオラン、8-ジエチルアミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン、8-(*N*-メチル-*N*-シクロヘキシル)アミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン、8-(*N*-エチル-*N*-トルイジノ)アミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン、*N*-8, 8-トリメチルインドリノベンゾスピロピランが好ましく、最も好ましいのは、8-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、8-アミノ-5-メチルフルオラン、*N*-8, 8-トリメチルインドリノベンゾスピロピランである。

この発明における顔色剤として用いるアスコルビン酸又はその誘導体としては、L-アスコルビン酸もしくはD-アスコルビン酸又はこれらの誘導体が包含される。アスコルビン酸としてはもちろん、所謂イソアスコルビン酸、アラボアスコルビン酸及びキシロアスコルビン酸のごとき慣用名で知られたものを用いてもよい。

アスコルビン酸誘導体としては、上記アスコル

ビン酸の類似体、塩及びエステルなどが挙げられる。

上記アスコルビン酸の類似体としてはアスコルビン酸骨格を有する化合物や、デオキシアスコルビン酸が挙げられる。より具体的には、6-デオキシ-L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸、L-ラムノアスコルビン酸、L-グルコアスコルビン酸、D-グルコヘプトアスコルビン酸、L-エリスロアスコルビン酸、D-グルコアスコルビン酸、D-ガラクトアスコルビン酸、L-グルコアスコルビン酸及びL-アロアスコルビン酸などが挙げられ、これらはアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の形態であつてもよい。

アスコルビン酸のエステルとしては、アスコルビン酸の高級脂肪酸エステルが適当であり、例えば、ステアリン酸エステルやパルミチン酸エステルが挙げられる。

これらの顔色剤において、アスコルビン酸、アスコルビン酸の高級脂肪酸エステルが好ましく、具体的には、L-アスコルビン酸、D-アスコル

ビン酸、アスコルビン酸ステアリン酸エステル又はアスコルビン酸パルミチン酸エステルが好ましい。

この発明において前記感熱色素と顔色剤との重量混合比率は通常、1 : 0.5 ~ 2、好ましくは1 : 1 ~ 2、最も好ましくは1 : 1である。

この発明の感熱組成物は、感熱色素と顔色剤を隔離することなく同一のバインダーに分散させて支持体に塗布できるという特徴を有する。かような感熱組成物を製造するには、まず感熱色素を適当なバインダーならびに溶剤で分散、混練し、一方別にアスコルビン酸又はその誘導体を感熱色素の分散に用いたのと同様なバインダー及び溶剤で分散、混練し、次いでそれぞれの分散物を混合すればよい。このとき感熱色素と顔色剤とを直接、混合すると、温度が高すぎたときなど互いに反応して呈色する可能性があるため、望ましくは前記のように別個にバインダーで混練した後に関係する方法がよい。このとき使用できるバインダーとしては、前記必須成分が均一に混合分散でき、耐

薬品性、耐昇華性など、支持体への適合性を具備した樹脂などであればよく、例えば、アクリル樹脂、ポリビニルアルコール、塩化ビニル・酢酸ビニル共重合体、ニールガム、ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、シリコン樹脂、エポキシ樹脂、セルロース系樹脂などが挙げられる。また溶剤としては、水、トルエン、キシレン、ベンゼン、ヘキサン又はヘプタンのような溶剤が挙げられる。なお水を用いた場合、界面活性剤のような分散剤によりエマルジョン化した組成物として用いてもよい。この際、バインダー及び溶剤は、感熱色素と顔色剤との3~5倍(重量部)程度まで使用できる。3~5倍以下でも以上でも感熱組成物の製造において好ましくない。

前記混合分散、混練は、通常用いられるミキサー、混練機などにより行なわれる。次いでこの発明の組成物を、支持体に塗布し、乾燥する。このとき、必須成分が乾燥熱により呈色するのを避けるため短時間に行なう必要がある。

支持体として用いられるものには、例えば合成

紙(トレーシングペーパー、上質紙、アート紙、インデアンペーパーなど)及びフィルム(ポリエチレン、ポリプロピレン)が挙げられる。

この発明において必須成分はもちろん互いに隔離した状態で用いてもよく、例えば公知の方法である感熱色素と顔色剤をそれぞれ別個のバインダーに分散させこれらの分散物を二重になるように塗布した形態や感熱色素のみからなるフィルム状物と顔色剤のみからなるフィルム状物とを2枚1組とした形態や前記必須成分どちらか一方または両成分をマイクロカプセル化する形態で用いてもよい。

これらのうち特にマイクロカプセル化した形態のものが好ましい。具体的に説明すると、例えばこの発明の顔色剤を60℃前後の温度で溶解する油脂類でコーティングしたり α 、 β -サイクロデキストリンなどで包接してマイクロカプセル化すれば、より長期間の安定保持が期待でき好ましい。このときコーティング剤として使用できる硬化油としては、牛脂硬化油、鯨油硬化油、なたね硬化

油、ひまし油硬化油、グリセリン脂肪酸エステルなどが挙げられる。

この発明の感熱組成物の使用用途については、特に制限はなく、既知の感熱組成物と同様にして適用することができる。

次に実施例によつてこの発明をさらに詳細に説明する。

(ホ) 実施例

実施例 1

① 感熱色素 N-(2,3-ジクロロフェニル)
ロイコオーラミン 5部

バインダー アクリルレジン 10部

溶 剤 トルエン 85部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一に分散し全量を 100部とした。

② 顔色剤 アスコルビン酸 5部

バインダー アクリルレジン 10部

溶 剤 トルエン 85部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一に分散し全量を 100部とした。

セチルオーラミンを使用した以外はすべて実施例 1と同様にして感熱性塗布物を製造した。これに熱を与えると熱の与えられた部分のみが明瞭に発色し感熱記録物が得られた。

実施例 4

実施例 2の感熱色素である N-ベンゾイルオーラミンの代りに N-フェニルオーラミンを使用した以外はすべて実施例 2と同様にして感熱記録紙を製造した。これを感熱用ファクシミリにて記録すると明瞭な感熱記録物が得られた。

実施例 5

① 感熱色素 クリスタルバイオレットラクトン 5部

バインダー ポリビニルアルコール 10部

溶 剤 水 85部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一に分散し全量を 100部とした。

② 顔色剤 アスコルビン酸 5部

バインダー ポリビニルアルコール 10部

溶 剤 水 85部

③ ①、②の分散物を同量混合し目的の感熱物を得た。これをロールコートにて支持体上に約 5 μ 程度の厚さに塗布し感熱性塗布物とした。この塗布物に熱を与えると熱の与えられた部分のみが発色し感熱記録物が得られた。

実施例 2

① 感熱色素 N-ベンゾイルオーラミン 5部

バインダー 塩ビ・酢ビ共重合体樹脂 10部

溶 剤 水 85部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一に分散し全量を 100部とした。

② ①の分散物と実施例 1の②の分散物を同量混合し感熱物を初、これを通常記録紙用として使用されている紙(約 50g/㎡)の上に約 5 μ 程度の厚さに塗布して感熱紙を製造した。これをサーマルプリンターにて記録すると明瞭に記録物が得られた。

実施例 3

実施例 1の感熱色素である N-(2,3-ジクロロフェニル)ロイコオーラミンの代りに N-ア

上記割合に混合したものをミキサーにて均一に分散し全量を 100部とした。

③ ①、②の分散物を同量混合し、ロールコートにて紙の上に均一に約 5 μ 程度の厚さに塗布して感熱紙を製造した。これを熱ペンにて記録すると明瞭な記録物が得られた。

実施例 6

① 感熱色素 マラカイトグリーンラクトン 5部

バインダー ニールガム 10部

溶 剤 水 85部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一に分散し全量を 100部とした。

② 顔色剤 アスコルビン酸 5部

バインダー ニールガム 10部

溶 剤 水 85部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一に分散し全量を 100部とした。

③ ①、②の分散物を同量混合し、コートにて紙の上に約 5 μ 程度の厚さに塗布して感熱紙を製

造した。これをリーマルプリンターにて記録すると明瞭な記録紙が得られた。

実施例 7

実施例 5 の感熱色素であるクリスタルバイオレットラクトンの代りに 8-ジエチル-アミノ-7-メトキシフルオランを使用した以外はすべて実施例 5 と同様にして感熱記録紙を製造した。これを心指図用熱ペンにて記録すると明瞭な波形が記録された。

実施例 8

実施例 5 の感熱色素であるクリスタルバイオレットラクトンの代りに N-8, 8-トリメチルインドリノベンソスピロピランを使用し、また顔色剤であるアスコルビン酸の代りにアスコルビン酸ステアレートを使用した以外は実施例 5 と同様にして感熱紙を製造した。これを YHP (横河ヒューレッドパツカード社) のリーマルプリンターにて印字すると明瞭な記録物が得られた。

実施例 9

実施例 6 の感熱色素であるマラカイトグリーン

ラクトンの代りに 8-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオランを使用した以外はすべて実施例 6 と同様にして感熱紙を製造した。これを感熱用ファクシミリにて記録すると明瞭な画像が記録できた。

実施例 10

① 感熱色素 8-アミノ-5-

メチルフルオラン 5 部

バインダー アクリル樹脂 10 部

溶 剤 トルエン 85 部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一分散し全量を 100 部とした。

② 顔 色 剤 アスコルビン酸 5 部

バインダー アクリル樹脂 10 部

溶 剤 トルエン 85 部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一分散し全量を 100 部とした。

③ ①、②の分散物を同量混合し、約 10 μ 程度の透明なフィルムにロールコーターにて塗布した。塗布した厚さは約 5 μ 程度である。これをサーモ

ファックス (3M 社製) にて複写すると明瞭な感熱複写記録シートが得られた。

実施例 11

① 感熱色素 クリスタルバイオレットラクトン 5 部

バインダー ポリビニルアルコール 10 部

溶 剤 水 85 部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一分散し全量を 100 部とした。

② 顔 色 剤 イソアスコルビン酸 5 部

バインダー ポリビニルアルコール 10 部

溶 剤 水 85 部

上記割合に混合したものをミキサーにて均一分散し全量を 100 部とした。

③ ①、②の分散物を同量混合し、ロールコーターにて紙の上に均一に約 5 μ 程度の厚さに塗布して感熱紙を製造した。これを熱ペンにて記録すると明瞭な記録物が得られた。

実施例 12

実施例 10 で得られた試料と従来既存の類似物

の記録紙についての比較試験結果を示す。

既存の類似記録物 (従来例) とはロイコ染料に顔色剤としてビスフェノール A を使用した材料を水性分散剤と共に分散しこれを紙の上に塗布した試料を用いたものである。

A. 記録前の保存性 (補償性)

試験方法: 50℃, 80% 湿度内に於ける経時変化

試 料	経 時 日 数							
	10	20	30	40	50	60	180	365
従来例	○	○	△	×	×	×	×	×
本記録体	○	○	○	○	○	○	△	△

○: 変色なし, △: やや変色, ×: 完全に変色

既存の類似記録体は上記の表の如く、30日の経時変化でやや変色を始め、40日に至つては印字記録の判読が不可能に近い状態になつた。

これに対し、本記録体の製品は60日の経時変化には何ら変色を起さず、180日になつてやや変色してきたが以後は1ケ年を経た後も同じ状態で印字記録の判読には何ら支障はなかつた。

B. 記録後の保存性 (耐候性)

試験方法：50℃、80%湿度内に於ける経時変化

試料	経時月数							
	1	2	3	4	5	6	9	12
従来例	○	○	○	○	○	△	△	×
本記録体	○	○	○	○	○	○	○	○

○：変色なし、△：やや変色、×：完全に変色

既存の類似記録体は上記の表の如く6ヶ月の経時変化でやや変色を始め1年に至つては印字記録の判読が不可能に近い状態になつた。これに対して本記録体の製品は1年を経た後も同じ状態で印字記録の判読には何ら支障はなかつた。

(ハ) 発明の効果

以上の説明から明らかなようにこの発明の感熱組成物は、従来のものほど特別な操作を必要とせず、溶剤系、水系でも未反応のまま必須成分を隔離することなく同一バインダー中で分散させ安定共存させることができる。しかもこの発明の組成物を用いた感熱記録物における印字の退色防止等の保存安定性の効果がある。また顯色剤として専

ら用いられているビスフェノールAに比べアスコルビン酸は、例えば食品添加物にもなつており取り扱いやすさ、無公害などの安全性の点においても非常に優れている。

代理人 弁理士 野 河 信太



手 形 宛 名 正 印

昭和58年12月26日

特許庁長官 若杉 和夫 殿

8. 前記以外の補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 埼玉県大宮市大和田町2丁目1438番地

名 称 オリエンタル技研工業株式会社

代表者 鈴木 義男

1. 事件の表示

昭和58年特許願第209285号

2. 発明の名称

感熱組成物

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 大阪市東区道修町3丁目21番地

名 称 (295) 山辺製薬株式会社

代表者 松 原 一 郎 (ほか1名)

4. 代 理 人 〒530

住 所 大阪市北区西天満5丁目1-3クオーター・ワンビル

電話 (06) 365-0718

氏 名 弁理士 (6524) 野 河 信太



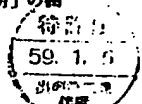
5. 補正命令の日付 (自発)

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」及び「発明の詳細な説明」の欄

7. 補正の内容

別紙のとおり



補正の内容

1. 明細書第11頁第1行の「の類似体、塩及びエステルなど」を「の類似体及びエステルなど」に補正する。
2. 同書同頁第12行～第13行の「が挙げられ、これらはアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩の形態であつてもよい。」を「が挙げられる。」に補正する。
3. 同書第13頁第7行の「しは、」を「しては、」に補正する。

チル-7-アニリノフルオランのようなフルオラン系化合物、又はN-8、8-トリメチルインドリノベンソスピロピランである特許請求の範囲第2項記載の感熱組成物。

4. アスコルビン酸がL-アスコルビン酸又はD-アスコルビン酸である特許請求の範囲第1項記載の感熱組成物。

5. アスコルビン酸の誘導体が、アスコルビン酸の類似体又はエステルである特許請求の範囲第1項又は4項のいずれかに記載の感熱組成物。

6. アスコルビン酸の類似体が6-デオキシ-L-アスコルビン酸、L-フコアスコルビン酸、L-ラムノアスコルビン酸、L-グルコアスコルビン酸、D-グルコヘプトアスコルビン酸、L-エリスロアスコルビン酸、D-グルコアスコルビン酸、D-ガラクトアスコルビン酸、L-グロアスコルビン酸又はL-アロアスコルビン酸である特許請求の範囲第5項記載の感熱組成物。

7. アスコルビン酸のエステルが、アスコルビン酸の高級脂肪酸エステルである特許請求の範囲第

特許請求の範囲

1. 感熱色素と顔色剤としてのアスコルビン酸又は、その誘導体とを必須成分として組合せてなる感熱組成物。

2. 感熱色素が、フルオラン系化合物、スピロピラン系化合物、ロイコオーフミン系化合物、アシルオーラミン系化合物、アリールオーラミン系化合物、ローダミンBラクタム系化合物、ジアリールフタリド系化合物、インドリールフタリド系化合物、ポリアリールカルビノール系化合物及びインドリン系化合物から選ばれるものである特許請求の範囲第1項記載の感熱組成物。

3. スピロピラン系化合物が、8-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロルフルオラン、8-ジエチルアミノ-7-メトキシフルオラン、8-アミノ-5-メチルフルオラン、8-ジエチルアミノ-8-メチル-7-アニリノフルオラン、8-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-8-メチル-7-アニリノフルオランもしくは8-(N-メチル-N-トリイソノ)アミノ-8-メ

5項記載の感熱組成物。

8. アスコルビン酸の高級脂肪酸エステルが、アスコルビン酸ステアリン酸エステル又はアスコルビン酸パルミチン酸エステルである特許請求の範囲第7項記載の感熱組成物。

9. 感熱色素：顔色剤の重量混合比率が1：0.5～2である特許請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の感熱組成物。

10. 感熱色素：顔色剤の重量混合比率が1：1～2である特許請求の範囲第9項記載の感熱組成物。

11. 感熱色素：顔色剤の重量混合比率が1：1である特許請求の範囲第10項記載の感熱組成物。